

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-165343

(43) 公開日 平成8年(1996)6月25日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 65/32	N Q J			
A 6 1 K 47/30		B		

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-332415

(22) 出願日 平成6年(1994)12月14日

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72) 発明者 安河内 徹

神奈川県川崎市川崎区藤崎2丁目3-10-404

(72) 発明者 三近 幸三

神奈川県川崎市川崎区藤崎2丁目3-9

(72) 発明者 夏目 堅司

神奈川県川崎市川崎区藤崎2丁目3-9

(54) 【発明の名称】 ポリオキシアルキレンモノアミンの製造方法

(57) 【要約】

【構成】一般式(1)の $R^1O(C_2H_4O)_n(AO)_n$   
 $C_3H_6NH_2$ で示されるポリオキシアルキレンモノアミン類を製造する方法において、下記の(1)~(3)の工程を順次行うことを特徴とするポリオキシアルキレンモノアミンの製造方法。(1)一般式(2)の $R^1O(C_2H_4O)_n(AO)_nH$ をシアノエチル化する工程、(2)得られたシアノエチル化物を水素化する工程、(3)得られた水素化物をイオン交換樹脂を用いて精製する工程、

【効果】水酸基の封鎖率を低く抑えることにより、副生するポリアクリロニトリルをなくし、簡便に精製でき、生化学分野に適する高純度のポリオキシアルキレンモノアミンが得られる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】下記の一般式(1)



(R<sup>1</sup>は炭素数1~24の炭化水素基またはアシル基、AOは炭素数3または4のオキシアルキレン基、mおよびnはそれぞれオキシエチレン基とオキシアルキレン基の平均付加モル数で、m=1~1000、n=0~1000かつm+n=1~1000、{n/(m+n)}≤0.5であり、n≥1のときはオキシエチレン基とオキシアルキレン基はブロック状に付加していてもランダム状に付加していてもよい。)で示されるポリオキシアルキレンモノアミンを製造する方法において、下記の(1)~(3)の工程を順次行うことを特徴とするポリオキシアルキレンモノアミンの製造方法。(1)原料として一般式(2)



(R<sup>1</sup>は炭素数1~24の炭化水素基またはアシル基、AOは炭素数3または4のオキシアルキレン基、mおよびnはそれぞれオキシエチレン基とオキシアルキレン基の平均付加モル数で、m=1~1000、n=0~1000かつm+n=1~1000、{n/(m+n)}≤0.5であり、n≥1のときはオキシエチレン基とオキシアルキレン基はブロック状に付加していてもランダム状に付加していてもよい。)で示されるポリオキシアルキレン化合物をシアノエチル化する工程、(2)得られたシアノエチル化合物を水素化する工程、および(3)得られた水素化合物をイオン交換樹脂を用いて精製する工程、

【請求項2】シアノエチル化工程で、触媒として水酸化カリウム、水酸化ナトリウムまたは水酸化リチウムから選ばれたアルカリ触媒の1~50重量%水溶液を反応系に対して0.001~2重量%添加し、一般式(2)の化合物について下記計算式(1)による水酸基の封鎖率が40~95%になるように反応させることを特徴とする請求項1記載のポリオキシアルキレンモノアミンの製造方法。

計算式1;

$$\text{封鎖率}(\%) = (\text{反応前の化合物の水酸基価} - \text{反応終了後の残存水酸基価}) / (\text{反応前の化合物の水酸基価}) \times 100 \quad (1)$$

【請求項3】水素化工程で、ラネーニッケル系触媒を使用し、アンモニア雰囲気下で反応することを特徴とする請求項1または請求項2記載のポリオキシアルキレンモノアミンの製造方法。

【請求項4】水素化工程終了後に濾過により触媒を除去したのち、精製工程において強酸型のイオン交換樹脂を用いることを特徴とする請求項1ないし請求項3記載のポリオキシアルキレンモノアミンの製造方法。

【請求項5】ポリオキシアルキレンモノアミンの製造方法において、(1)アクリロニトリルによるシアノエチ

ル化工程で、反応溶媒としてアセトニトリルを一般式

(2)の化合物の100~500重量%添加し、アクリロニトリルを原料の一般式(2)の化合物の水酸基に対して100~500モル%使用し、反応温度10~50℃で反応し、水酸基のアクリロニトリルによる前記計算式(1)での封鎖率を40~95%にすること、(2)シアノエチル化工程終了後、アルカリ吸着剤により触媒を吸着除去したのち、反応溶媒であるアセトニトリルと未反応のアクリロニトリルを減圧下に留去し、還元工程で、触媒としてラネーニッケル系触媒を使用し、アンモニア雰囲気下で温度100~200℃で反応すること、(3)還元工程終了後、濾過により触媒を除去したのち、強酸型のイオン交換樹脂に還元工程終了後の該反応液中の一般式(1)の化合物を吸着させ、イオン交換水で洗浄することにより未反応の一般式(2)の化合物を除去する工程および(4)イオン交換水で洗浄後、1~29%のアンモニア水を用いて一般式(1)化合物をイオン交換樹脂から脱離させる精製工程、(5)その後、イオン交換精製した一般式(1)の水溶液を減圧条件下あるいは凍結乾燥により、脱アンモニアおよび脱水する濃縮工程、とからなる請求項1ないし請求項4記載のポリオキシアルキレンモノアミンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、原料に用いたポリオキシアルキレンおよび製造中に副生したポリアミンなどを含まない高品質なポリオキシアルキレンモノアミンの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】水酸基を持つポリオキシアルキレン誘導体からアミンを合成する方法としては、①ラネーニッケル/アルミニウム触媒を用いて水素の存在下、アンモニアと水酸基を反応させることにより直接アミンを得る方法(特開昭61-204225号公報)、②水酸基にアクリロニトリルなどのシアノ基を有する化合物を反応させたのちコバルト系の触媒などを用いて水素化してアミンを得る方法(特開昭50-160214号公報)などが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記①の水酸基から直接アミンを得る方法ではアルミニウムを少なくとも25%以上含有するラネーニッケル/アルミニウム触媒を無水条件下で、反応温度200℃以上で反応させる必要があるために特殊な反応容器が必要であり、また、高温反応のために原料の分解などの副反応を生じる欠点があった。またさらに、前記②の水酸基をシアノエチル化させたのちに水素化してアミンを得る方法は、特殊な装置は必要ではないが、アミノ化率を上げるために過剰のアクリロニトリルを反応させるので、ポリアミンなどが副生する欠点があった。

【0004】これまで、ポリオキシアルキレンモノアミンは主に繊維工業や樹脂添加剤に使用されていたため、未反応物や副生物は大きな障害とはならなかった。しかし、近年になり生理活性蛋白質の化学修飾やリボソームなどのドラッグデリバリーシステムにポリオキシアルキレンモノアミンが使用されるようになり、副生物の少ない高純度なポリオキシアルキレンモノアミンが要求されるようになったが、上述の①および②の製造方法では高純度のポリオキシモノアミンを簡便に得ることはできなかった。本発明は、未反応物や副生物を含まない高純度のポリオキシアルキレンモノアミンの簡便な製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリオキシアルキレンモノアミンを製造するに際し、特定の溶媒下、ポリオキシアルキレン化合物のシアノエチル化率を低くコントロールし、副生するポリアクリロニトリルの発生を抑制し、さらに水素化後にイオン交換法による簡便な精製方法で容易に高純度のポリオキシアルキレンモノアミンが得られることを見出し、本発明を完成した。

【0006】すなわち、本発明は、下記の一般式(1)

$$R^1O(C_2H_4)_m(AO)_nC_3H_6NH_2 \quad (1)$$

( $R^1$ は炭素数1~24の炭化水素基またはアシル基、 $AO$ は炭素数3または4のオキシアルキレン基、 $m$ および $n$ はそれぞれオキシエチレン基とオキシアルキレン基の平均付加モル数で、 $m=1\sim1000$ 、 $n=0\sim1000$ かつ $m+n=1\sim1000$ 、 $\{n/(m+n)\}\leq 0.5$ であり、 $n\geq 1$ のときはオキシエチレン基とオキシアルキレン基はブロック状に付加していてもランダム状に付加していてもよい。)で示されるポリオキシアルキレンモノアミンを製造する方法において、下記の(1)~(3)の工程を順次行うことを特徴とするポリオキシアルキレンモノアミンの製造方法である。(1)原料として一般式(2)

$$R^1O(C_2H_4O)_m(AO)_nH \quad (2)$$

( $R^1$ は炭素数1~24の炭化水素基またはアシル基、 $AO$ は炭素数3または4のオキシアルキレン基、 $m$ および $n$ はそれぞれオキシエチレン基とオキシアルキレン基の平均付加モル数で、 $m=1\sim1000$ 、 $n=0\sim1000$ かつ $m+n=1\sim1000$ 、 $\{n/(m+n)\}\leq 0.5$ であり、 $n\geq 1$ のときはオキシエチレン基とオキシアルキレン基はブロック状に付加していてもランダム状に付加していてもよい。)で示されるポリオキシアルキレン化合物をシアノエチル化する工程、(2)得られたシアノエチル化物を水素化する工程、および(3)得られた水素化物をイオン交換樹脂を用いて精製する工程。またさらに、本発明は、シアノエチル化工程で、触媒として水酸化カリウム、水酸化ナトリウムまたは水酸化リチウムから選ばれたアルカリ触媒の1~50重量%水溶液を反応系に対して0.001~2重量%添加し、

一般式(2)の化合物について下記計算式(1)による水酸基の封鎖率が40~95%になるように反応させることを特徴とするポリオキシアルキレンモノアミンの製造方法である。

計算式1;

$$\text{封鎖率}(\%) = (\text{反応前の化合物の水酸基価} - \text{反応終了後の残存水酸基価}) / (\text{反応前の化合物の水酸基価}) \times 100 \quad (1)$$

さらに、水素化工程で、ラネーニッケル系触媒を使用し、アンモニア雰囲気下で反応することを特徴とするポリオキシアルキレンモノアミンの製造方法である。また、水素化工程終了後に濾過により触媒を除去したのち、精製工程において強酸型のイオン交換樹脂を用いることを特徴とするポリオキシアルキレンモノアミンの製造方法である。

【0007】また、ポリオキシアルキレンモノアミンの製造方法において、(1)アクリロニトリルによるシアノエチル化工程で、反応溶媒としてアセトニトリルを一般式(2)の化合物の100~500重量%添加し、アクリロニトリルを原料の一般式(2)の化合物の水酸基に対して100~500モル%使用し、反応温度10~50℃で反応し、水酸基のアクリロニトリルによる前記計算式(1)での封鎖率を40~95%にすること、

(2)シアノエチル化工程終了後、アルカリ吸着剤により触媒を吸着除去したのち、反応溶剤であるアセトニトリルと未反応のアクリロニトリルを減圧下に留去し、還元工程で、触媒としてラネーニッケル系触媒を使用し、アンモニア雰囲気下で温度100~200℃で反応すること、(3)還元工程終了後、濾過により触媒を除去したのち、強酸型のイオン交換樹脂に還元工程終了後の該反応液中の一般式(1)の化合物を吸着させ、イオン交換水で洗浄することにより未反応の一般式(2)の化合物を除去する工程、(4)イオン交換水で洗浄後、1~29%のアンモニア水を用いて一般式(1)化合物をイオン交換樹脂から脱離させる精製工程および(5)その後、イオン交換精製した一般式(1)の水溶液を減圧条件下あるいは凍結乾燥により、脱アンモニアおよび脱水する濃縮工程とからなるポリオキシアルキレンモノアミンの製造方法である。

【0008】一般的に、水酸基を持つポリオキシアルキレンのシアノエチル化反応ではポリアクリロニトリルの副生が避けられないが、これを水素による還元反応前に完全に除去することは困難であり、また水素化後にポリオキシアルキレンモノアミンから、前記の副生するポリアクリロニトリルから誘導されるポリアミンを完全に除去することも非常に困難である。本発明は、前記の計算式(1)の封鎖率を40~95%と低く抑えること、および反応温度を10~50℃と低く抑えること、反応溶媒にアセトニトリルを使用することにより、ポリアクリロニトリルの副生を抑制し、水素化後にイオン交換水お

よびアルカリ水溶液を展開溶媒として使用したイオン交換樹脂法による精製工程で、未反応の水酸基を持つポリオキシアルキレンを効率的に除去し、高純度品を製造することを特徴としている。

【0009】本発明に使用する原料は、一般式(2)で表わされ、 $R^1$ は炭素数1~24の炭化水素基またはアシル基である。 $R^1$ で示される炭素数1~24のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、イソノニル基、デシル基、ドデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、オクタデシル基、イソステアシル基、オレイル基、オクチルドデシル基、ドコシル基、デシルテトラデシル基などの飽和および不飽和の直鎖または分枝の炭化水素基があり、さらに、ベンジル基、クレジル基、ブチルフェニル基、ジブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、ドデシルフェニル基、ジオクチルフェニル基、ジノニルフェニル基などの芳香族炭化水素基があげられる。またさらに、 $R^1$ で示されるアシル基としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、カプリル酸、2-エチルヘキサノ酸、イソノナン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、イソパルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エルカ酸などの飽和および不飽和の直鎖または分枝の脂肪酸に由来するアシル基があげられる。

【0010】一般式(2)のAOは、炭素数3または4のオキシアルキレン基であり、具体的にはオキシアロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基などがあげられる。これらのオキシアルキレン基は、アロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなどのアルキレンオキシドを付加重合させた基である。 $m$ および $n$ は、オキシエチレン基とオキシアルキレン基の平均付加モル数で、その $m$ が1~1, 000と限定されるのは生体との親和性を持たせるために最低1モルは必要であり、1, 000をこえると固体状となり作業性が悪くなるので好ましくない。さらにその $n$ が0~1, 000と限定されるのは、1, 000を超えると粘度が高くなり製造しにくくなるためである。また、 $\{n/m+n\} \leq 0.5$ と限定されるのは、0.5をこえると親油性が強くなり生体との親和性が低下するので好ましくない。より好ましくは $\{n/m+n\} \leq 0.3$ である。

【0011】原料の一般式(2)の化合物をシアノエチル化する工程では、触媒として水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムより選ばれるアルカリ触媒を用いる。その使用するアルカリの濃度は1~50重量

%で、好ましくは1~10重量%であり、1重量%より低濃度では反応系に水分が多くなるのでアクリロニトリルと水との反応が多くなり副成物が多く生成し好ましくない。また、アルカリの濃度が50重量%より高濃度ではアルカリが水に溶けなくなるので好ましくない。また、反応系に対するアルカリの添加量は0.001~2重量%であり、好ましくは0.5~1.5重量%である。0.001重量%より少ないと反応が進みにくく、2重量%より多いと反応系に水分が多くなり副成物が多くなるので好ましくない。また、シアノエチル化工程で使用するアクリロニトリルの量は原料の水酸基に対して100~500モル%で、好ましくは250~450モル%であり、また溶媒のアセトニトリルの量は原料の100~500重量%であり、100重量%より少ないとポリアクリロニトリルなどの副成物が発生するので好ましくない。また、アセトニトリルの量が500重量%より多いと脱溶媒に時間がかかり好ましくない。シアノエチル化工程の反応温度は10~50℃であり、10℃より低いと反応速度が遅くなり反応時間が長くなり好ましくない。また50℃より高いとポリアクリロニトリルなどの副成物が多くなるので好ましくない。原料の水酸基の封鎖率は45~95%、より好ましくは60~80%であり、45%より低いと収率が低下するので好ましくなく、95%より高いと副生するポリアクリロニトリルから由来するポリアミンが多くなり後の精製工程で除去できなくなるので好ましくない。

【0012】水素化工程の反応温度は100~200℃であり、100℃より低いと反応が進みにくく、200℃より高いと原料の分解などの副反応が生じるので好ましくない。より好ましくは100~150℃である。またその水素化工程の際に、原料の物性、例えば融点や粘度の点から必要に応じて $n$ -ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素およびトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素を希釈溶媒として使用することが好ましい。

【0013】本発明で用いるイオン交換樹脂は、ポリオキシアルキレンモノアミンから水酸基を持つポリオキシアルキレンを除去する目的で使用するもので、塩基交換型のものであれば種々の構造のものが使用できる。一般式(1)の化合物の吸着後に一般式(2)の化合物を除去する際にはイオン交換水が使用でき、また一般式(1)の化合物の脱離に際しては、イオン交換樹脂から一般式(1)の化合物を一般式(1)の化合物より強い塩基を用いて脱離させるので、アンモニア水や水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液を使用する。後の濃縮工程を考慮するとアンモニア水を用いることがより好ましい。

【0014】イオン交換樹脂による吸着、精製工程ではアンモニアまたは他のアルカリが使用され、そのアルカリの濃度は特に限定されないが、アルカリの濃度は1~50重量%で、好ましくは1~30重量%である。アル

カリの中ではアンモニアが後の濃縮工程の点から好ましく、その濃度は1~29重量%であり、1重量%より少ないと溶出量が多くなり、濃縮工程が煩雑となるので好ましくなく、29重量%より多いと入手困難であり、また加圧下などの取扱となるので好ましくない。より好ましくは1~10重量%である。水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムの水溶液を使用した場合は、必要により透析などでアルカリを取り除くのが好ましい。その後処理した留出液は、低温で減圧条件下あるいは凍結乾燥により濃縮して目的物を得る。必要に応じて、前記の処理した留出液は水溶液のまま用いても良い。

## 【0015】

【発明の効果】本発明は、水酸基を持つ一般式(2)の化合物をシアノエチル化するに際し、水酸基の封鎖率を\*

## &lt;仕込み組成&gt;

CH <sub>3</sub> O (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>113</sub> H	1000g (約0.2モル)
アセトニトリル	2000g (200重量%対原料)
10%NaOH水溶液	6g (0.6重量%対原料)

【0017】ついで、アクリロニトリル45g (0.85モル、425モル%対原料の水酸基)をアセトニトリル180gとをあらかじめ混合したものを滴下ロートに入れ、30±5℃で2時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で2時間熟成したのち、アルカリ吸着剤キョウワードKW#700 (協和化学工業(株)製品、商品名)を30g入れ、30分間同温度でかき混ぜた後、加圧濾過して触媒を除去した。ついで、未反応のアクリロニトリルおよび溶剤のアセトニトリルを5~30mmHgの減圧下、窒素ガスを吹き込みながら120±5℃で留去し、970gのシアノエチル化メトキシポリエチレングリコールを得た。得られたシアノエチル化メトキシポリエチレングリコールの水酸基価は3.8であり、水酸基価から算出した水酸基の封鎖率は66.1%であった。なお、水酸基価の測定はJIS K 0070 (1992)に準じて行った。

【0018】使用した原料のメトキシポリエチレングリコールのゲルパーミュエーションクロマトグラムを図1に、得られたシアノエチル化メトキシポリエチレングリコールのゲルパーミュエーションクロマトグラムを図2に示す。図1および図2より、ポリアクリロニトリルの副生がないことが確認できる。ゲルパーミュエーションクロマトグラムの測定条件は次のとおりである。

<ゲルパーミュエーションクロマトグラムの測定条件>  
カラム : SHODEX KF-801, KF-803, KF-804

展開溶媒 : THF

カラムオープン温度 : 40℃

サンプル濃度 : 0.15 (W/V) %

サンプル注入量 : 10μl

流量 : 1.0ml/min

\* 40~95%に抑えることによりポリアクリロニトリルの副生を抑制し、イオン交換により未反応の一般式

(2)の化合物を除去することにより高純度の一般式

(1)を製造する方法であるので、特殊な原料、反応装置および触媒を使用せずに簡便に高純度なポリオキシアルキレンモノアミンを得ることができる。

## 【0016】

【実施例】本発明を実施例および比較例によりさらに詳しく説明する。

## 10 実施例1

下記の仕込み組成で化合物を環流装置、窒素ガス吹き込み管、温度計、かき混ぜ装置、滴下ロートを取り付けた四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、かき混ぜながら30℃に保持した。

20※【0019】次に、得られたシアノエチル化メトキシポリエチレングリコール404.2gとトルエン200gおよびラネーニッケル触媒であるNi-5136P (ENGELHARD DE MEERN B. V. 製品) 18gを水素による還元用オートクレーブに入れ、かき混ぜながら60℃に保持しアンモニアガスにより7Kg/cm<sup>2</sup>まで加圧した。ついで130±10℃に温度をコントロールして、水素ガスを徐々に圧入し、35±5kg/cm<sup>2</sup>に圧力を保持しながら水素による還元反応を行った。水素による還元反応進行に伴う圧力の減少が認められなくなつてからさらに2時間熟成を行ったのち、70℃まで反応装置を冷却しその後、ブローして反応装置を大気圧に戻し、窒素ガスを吹き込むことによりアンモニアガスを除去した。つづいて濾過により残存触媒を除去した後、120±5℃、5~30mmHgの条件下溶媒のアセトニトリルおよび未反応のアクリロニトリルを減圧留去し、粗メトキシポリエチレングリコールモノアミン367gを得た。

【0020】得られた粗メトキシポリエチレングリコールモノアミンの全アミン価は7.1であり、1級アミン価は7.1、2級アミン価および3級アミン価は0であり、アミンから計算した粗メトキシポリエチレングリコールモノアミンの純度は63.5%であった。なお、アミン価の測定は次の方法に準じて行った。

<全アミン価の測定>全アミン価はN/10過塩素酸-氷酢酸滴定液、クリステルバイオレット試薬、氷酢酸溶剤を用いて電位差滴定により試料1gを中和するのに要する過塩素酸の量を水酸化カリウムのmg数に換算したものである。

<3級アミン価の測定>3級アミン価はN/10過塩素酸-氷酢酸滴定液、クリステルバイオレット試薬、氷

酢酸と無水酢酸の混合溶剤を用いて電位差滴定により試料1gを中和するのに要する過塩素酸の量を水酸化カリウムのmg数に換算したものである。

＜2級アミン価と3級アミン価の合計量の測定＞試料にサルチル酸アルデヒドを加えて1級アミンと反応させ、N/10塩酸エタノール滴定液、ブロムクレゾールグリーン試薬を用いて電位差滴定により試料1gを中和するのに要する塩酸の量を水酸化カリウムのmg数に換算したものである。

＜2級アミン価の測定＞2級アミン価は2級アミン価と3級アミン価の合計量の測定値より3級アミン価の測定値を差し引いたものである。

＜1級アミン価の測定＞1級アミン価は全アミン価の測定値より2級アミン価と3級アミン価の合計量の測定値を差し引いたものである。つぎに、粗メトキシポリエチレングリコールモノアミンの液体クロマトグラムを図3に示す。なお液体クロマトグラムの条件は次のとおりである。

＜液体クロマトグラムの条件＞

カラム ; TSK gel SP-5PW

(東ソー株式会社製、商品名)

展開溶媒 ; 2mM 磷酸緩衝液 (pH 7.4)

カラムオープン温度 ; 30℃

サンプル濃度 ; 0.5 (w/v) %

サンプル注入量 ; 20 μl

流量 ; 0.5 ml/min

【0021】続いて定法により再生処理した塩基交換型イオン交換樹脂 DIAION PK216 [三菱化成

(株) 製品、商品名] 100g をカラムに充填し、前記の粗メトキシポリエチレングリコールモノアミン10g をイオン交換水90g に溶解させ、イオン交換水で満たしたカラムに毎分0.8ml の流速で流した。カラムの液面が充填樹脂の境界面と同レベルになった時点で、イオン交換水1リットルを毎分3.3ml の流速で流した。ついで5%アンモニア水0.5リットルを毎分0.8ml の流速で流し、流出液550ml を捕集した。次に、捕集した流出液を凍結乾燥することにより、目的の高純度メトキシポリエチレングリコールモノアミン8g を得た。得られたメトキシポリエチレングリコールモノアミンの全アミン価は10.9であり、1級アミン価10.9、2級アミン価および3級アミン価は0であった。アミン価より算出したメトキシポリエチレングリコールの純度は97.6%であった。得られたメトキシポリエチレングリコールモノアミンの液体クロマトグラムを図4に示す。図4より、得られたメトキシポリエチレングリコールモノアミンが高純度であることがわかる。アミン価による純度の換算式は次のものを用いた。

20 計算式(2) :

$$\text{純度}(\%) = (A/B) \times 100 \quad (2)$$

ここで記号は次のものを示す。

A ; 測定した1級アミン価

B ; 原料より算出した理論1級アミン価

原料のポリオキシアルキレン化合物を表1に、また、得られたポリオキシアルキレンモノアミンについての結果を表2に示した。

【0022】

【表1】

表 1

実施例 または 比較例		実施例または比較例に用いた化合物
実施例	1	$\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{113}\text{H}$
	2	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{90}\text{H}$
	3	$\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{22}\text{H}$
	4	$\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{17}\text{H}$
	5	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{113}\text{H}$
	6	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{90}\text{H}$
	7	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{113}\text{H}$
比較例	1	$\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{113}\text{H}$
	2	$\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{113}\text{H}$
	3	$\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{113}\text{H}$

【0023】

\* \* 【表2】

表 2

実施例 または 比較例		反応溶媒		アクリロ ニトリル の量モル%	水酸基 の封鎖 率(%)	G P C の 結果	粗製品 の純度 (%)	精製品 の純度 (%)	収率 (%)
		種類	量%						
実 施 例	1	アセトニトリル	200	425	66.1	副無	69.5	97.6	65.1
	2	同上	200	425	82.7	同上	80.6	98.7	80.2
	3	同上	200	425	91.1	同上	86.1	99.1	87.0
	4	同上	200	425	52.1	同上	51.3	98.2	48.5
	5	同上	200	425	69.5	同上	67.2	95.8	60.1
	6	同上	200	425	72.3	同上	70.8	97.2	65.8
	7	同上	200	300	60.2	同上	58.9	98.1	55.2
比 較 例	1	トルエン	200	425	13.5	同上	4.8	68.5	4.0
	2	アセトニトリル	200	850	98.5	副有	105.6	116.6	91.5
	3	同上	50	425	88.8	同上	109.2	110.5	85.6

【0024】なお、表中のGPCの結果はゲルパーミュエーションクロマトグラムのことを示し、その表示は次のとおり。

副無；主成分の他に副成分のピークが無いことを示す。

副有；主成分の他に副成分のピークが有ることを示す。

また、粗製品の純度%および精製品の純度%はそれぞれのアミン価より求めた換算の純度であり、前記の計算式(2)による。

【0025】実施例2～7

実施例1と同様の方法により、表1に示す原料の一般式(2)の化合物を用い、相当するポリオキシアルキレンモノアミンを得た。結果を表2に示した。

【0026】比較例1

実施例1で用いた一般式(2)の化合物を使用して、シアノエチル化工程での反応溶剤をアセトニトリルからトルエンに換え、実施例1と同様の方法で反応をおこなった。結果を表2に示した。

【0027】比較例2

実施例1で用いた一般式(2)の化合物を使用してシア\*50

\*ノエチル化工程でのアクリロニトリルの滴下量を90gに換え、封鎖率98.5%のシアノエチル化メトキシポリエチレングリコールを得た。ついで、実施例1と同様の方法で反応を行った。結果を表2に示した。

【0028】比較例3

実施例1のシアノエチル化工程でのアクリロニトリル仕込前の溶媒のアセトニトリルの量を2000gのかわりに500gを用いて以外は同様にして反応を行った。

40 【0029】以上の実施例および比較例より本発明の製造方法により高品質なポリオキシアルキレンモノアミンが得られることがわかる。

【0030】

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例No.1の原料メトキシポリエチレングリコールのゲルパーミュエーションクロマトグラムである。

【図2】図2は実施例No.1のシアノエチル化メトキシポリエチレングリコールのゲルパーミュエーションクロマトグラムである。



15

16

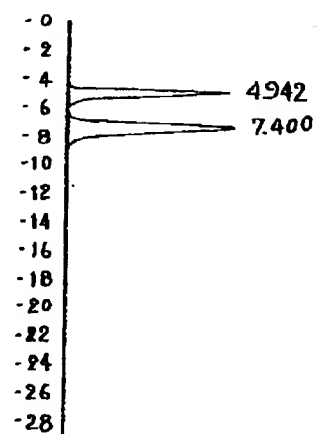
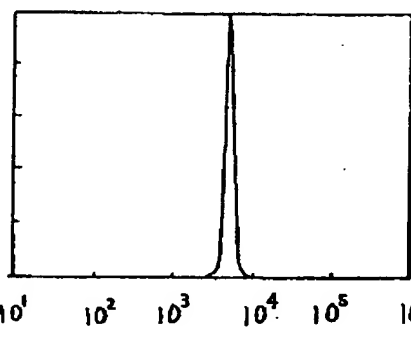
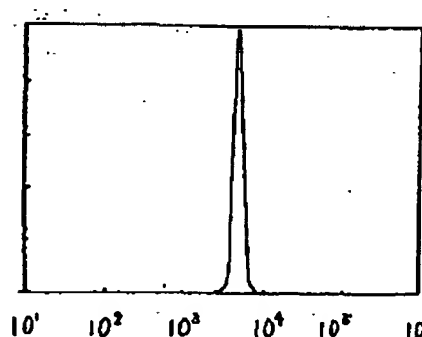
【図3】図3は実施例No. 1の粗メトキシポリエチレングリコールモノアミンの液体クロマトグラムである。

【図4】図4は実施例No. 1のメトキシポリエチレングリコールモノアミンの液体クロマトグラムである。

【図1】

【図2】

【図3】



【図4】

